

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002068849 A**

(43) Date of publication of application: **08.03.02**

(51) Int. Cl

**C04B 35/64**  
**C04B 35/565**  
**C04B 35/584**  
**C04B 35/581**

(21) Application number: **2000258317**

(22) Date of filing: **29.08.00**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(72) Inventor: **NATSUMURA MASUHIRO**  
**NAKADA HIROHIKO**

(54) **PRODUCTION METHOD OF CERAMIC SINTERED COMPACT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce ceramic sintered compacts without generation of deflection changing by extremely small external forces in the ceramic sintered compacts used as substrates for electronic parts, etc., and having large areas and thin thickness.

SOLUTION: When producing the ceramic sintered compacts having areas of  $\geq 100$  cm<sup>2</sup> and thickness of 22.0 mm, cooling rate is controlled 220°C/min in temperature range of  $\geq 1000^\circ\text{C}$  in the time of sintering. It is preferable to be  $\geq 1.5$  mm thickness of sintering tools used at the time of ceramic sintering.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-68849

(P 2 0 0 2 - 6 8 8 4 9 A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C04B 35/64		C04B 35/64	C 4G001
35/565		35/56	101 S
35/584		35/58	102 T
35/581			104 U
		35/64	J
		審査請求 未請求 請求項の数 6	〇 L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-258317 (P 2000-258317)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号
(22) 出願日	平成12年 8 月29日 (2000. 8. 29)	(72) 発明者	夏原 益宏 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	仲田 博彦 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	100083910 弁理士 山本 正緒
		F タ-ム (参考)	4G001 BA22 BA32 BA36 BB22 BB32 BB36 BC52 BC62 BD03 BE32

(54) 【発明の名称】 セラミックス焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子部品用基板などとして利用される面積が大きく且つ厚みが薄いセラミックス焼結体について、外部からの極めて小さな外力で変化する撓みを発生させずに製造する。

【解決手段】 面積が100cm<sup>2</sup>以上で且つ厚みが2.0mm以下のセラミックス焼結体を製造する際に、焼結時における冷却速度を1000℃以上の温度範囲において20℃/分以下とする。また、セラミックス焼結時に用いる焼結治具の厚さは、1.5mm以上であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 面積が $100\text{ cm}^2$ 以上で且つ厚みが $2.0\text{ mm}$ 以下のセラミックス焼結体の製造方法であって、セラミックス焼結時における冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とすることを特徴とするセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項2】 前記冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする温度範囲が $1000^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする、請求項1に記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項3】 セラミックス焼結体の厚みが $1.0\text{ mm}$ 以下であり、前記冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする温度範囲が $1200^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項4】 セラミックス焼結時に用いる焼結治具の厚さが $1.5\text{ mm}$ 以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項5】 セラミックス焼結体の熱伝導率が $50\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上、比熱が $0.75\text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項6】 セラミックス焼結体の主成分が窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素から選択されるいずれかであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のセラミックス焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス焼結体の製造方法に関し、特に厚みが薄く且つ面積の大きなセラミックス焼結体の焼結方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、セラミックスを焼結する際には、所定の温度まで所定の昇温速度を保ちながら昇温させ、その温度を所定時間保持させた後、室温近くまで冷却させていた。この焼結時における冷却速度は、一般的には、セラミックスやそれを保持するための焼結治具が冷却による熱衝撃で破壊されない程度で、且つできるだけ速い速度で冷却しているのが実態であった。

【0003】このような冷却速度を採用するのは、焼結後の冷却速度が速ければ速いほど焼結の処理時間も短くなるため、相対的にセラミックス焼結体のコストを低減することができるからである。このため、セラミックスの焼結時における冷却に関しては、報告が極めて少ない現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】セラミックス焼結体の焼結時において、上記したように所定の焼結温度からほぼ室温近くまで冷却して炉内から取り出すと、焼結されたセラミックス焼結体に撓みが生じることがある。通常の厚みの厚いセラミックス焼結体の場合、撓みによるセ

ラミックス焼結体の反りの向きは相当な外力をかけない限り容易に変化するものではなく、また向きが変化しても外力を開放すると反りの向きは元の外力を加える前の状態に戻る。

【0005】しかし、面積が大きく且つ厚みが薄いセラミックス焼結体の場合には、撓みは外部からの極めて小さな外力で変化する。例えば、セラミックス焼結体の向きを変えるだけで反りの向きが容易に変化したり、若しくは向きを変えた後反りの凸面に少し外力を加えるだけで向きの方が変わり、外力を開放した後もその反りの方向を維持し続ける。

【0006】上記のような撓みが生じているセラミックスは、使用する用途や条件にもよるが、基板自体が少しの振動で変形するなどの不都合を生じる恐れがあり、変形しにくいことを前提とする電子部品用基板などには使用することができない。

【0007】本発明は、このような従来の事情に鑑み、面積が大きく且つ厚みが薄い場合であっても、外部からの極めて小さな外力で変化する撓みのないセラミックス焼結体を簡単に製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明においては、所定の面積以上で且つ所定の厚み以下のセラミックス焼結体について、セラミックスの焼結時における冷却速度を適正化することにより、撓みをなくすることができる。

【0009】即ち、本発明が提供するセラミックス焼結体の製造方法は、面積が $100\text{ cm}^2$ 以上で且つ厚みが $2.0\text{ mm}$ 以下のセラミックス焼結体の製造方法であって、セラミックス焼結時における冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とすることを特徴とするものである。

【0010】上記本発明のセラミックス焼結体の製造方法において、前記冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする温度範囲が $1000^\circ\text{C}$ 以上である。また、セラミックス焼結体の厚みが $1.0\text{ mm}$ 以下である場合には、前記冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする温度範囲が $1200^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。

【0011】また、本発明のセラミックス焼結体の製造方法においては、セラミックス焼結時に用いる焼結治具の厚さが $1.5\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明によれば、セラミックス焼結体の面積が $100\text{ cm}^2$ 以上且つ厚みが $2.0\text{ mm}$ 以下のとき、焼結後の冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とすることにより、得られるセラミックス焼結体の撓みをなくすることができる。セラミックス焼結時の冷却速度がこれ以上の場合には、セラミックス焼結体に撓みが生じる。

【0013】その原因については明らかではないが、セラミックス焼結時における冷却の際に、焼結体の中心部と端部との温度差によるものと推定される。即ち、冷却

開始直前までは炉内温度は一般にはほぼ均一であると考えられるが、冷却の際には一般的に焼結体の端の方から冷却されるため、焼結体の中央部と端部では必然的に温度差が生じる。また、焼結温度付近では、セラミックス自身は若干の変形能を有すると考えられる。このためセラミックス焼結体の冷却が開始されると、まず端部には冷却による体積収縮が発生するが、この時中心部では端部に比較して温度が高いために体積収縮量は相対的に小さくなる。その結果、端部と中心部における体積収縮量の差が応力となり、焼結体中心部の変形能によって撓みが生じるものと推定される。

【0014】このように、撓みの大きな原因はセラミックス焼結体の冷却時に端部と中心部との間で発生する温度差であるため、焼結体の形状が大きく影響する。焼結体形状による影響として、先ず第一にセラミックス焼結体の面積が挙げられる。即ち、面積の大きな焼結体は、必然的に冷却時における温度分布が大きくなるため撓みが生じやすい。具体的には、セラミックス焼結体の面積が $100\text{ cm}^2$ を越えるような大面積では、焼結体に撓

みが生じやすいことが分った。

【0015】また、撓みは焼結体の厚みの影響も受ける。厚みが $2.0\text{ mm}$ を越える焼結体では、冷却過程において焼結体内の熱の移動が比較的容易であるために、上記のような撓みは発生しづらくなる。それに対して厚みが $2.0\text{ mm}$ 以下になると焼結体内での熱の移動量が減少するため、冷却時における温度分布が発生しやすくなり、これによって撓みが発生しやすくなる。また、厚みが薄いと高温におけるセラミックスの強度も相対的に低く、変形しやすくなる。

【0016】以上のことから、焼結体の中心部と端部の温度差を小さくしながら冷却することによって、焼結体に発生する撓みを低減することができる。即ち、冷却速度を遅くすることによって、焼結体の中心部と端部における温度差を小さくすることが可能となり、これにより中心部と端部との体積収縮量の差が小さくなり、焼結体内部に発生する応力を小さくして撓みをなくすことができる。

【0017】具体的には、焼結後の冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする。冷却速度が $20^\circ\text{C}/\text{分}$ を超えると、焼結体内の中心部と端部との温度差が大きくなり、冷却中の焼結体の各部分における収縮差が生じ、撓みが発生しやすくなる。

【0018】また、冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする焼結体の温度範囲は $1000^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。即ち、焼結体が少なくとも $1000^\circ\text{C}$ に冷却させるまでは、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下の冷却速度で冷却させることが好ましい。 $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲においては、セラミックスはある程度の変形能を有することが考えられるために、変形能を有すると考えられる $1000^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲で冷却速度を遅くし、焼結体内の温度分布を小

さくすることで、撓みの発生を抑制することができる。

【0019】また、セラミックス焼結体の面積が $100\text{ cm}^2$ 以上であり、厚みが $1.0\text{ mm}$ 以下のセラミックス焼結体においては、冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする温度範囲を $1200^\circ\text{C}$ 以上にすることが可能である。使用する治具にもよるが、一般に使用されている窒化ホウ素製治具においては、治具自体の熱伝導率はセラミックス焼結体よりも低い。よって、 $2\text{ mm}$ 以上の厚みの窒化ホウ素製治具を使用する場合においては、セラミックス焼結体の厚みが薄くなれば、窒化ホウ素製治具の熱容量の影響が大きくなるため、冷却速度を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下とする温度範囲を $1200^\circ\text{C}$ 以上とすることが可能となる。

【0020】また、本発明に係わる大面積で且つ薄いセラミックス焼結体においては、その熱伝導率が $50\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上、比熱が $0.75\text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$ 以下である場合において、特に撓みの発生が顕著である。その原因としては、焼結体の熱伝導率が高い場合には、焼結後の冷却時において、焼結体外周部は冷却された雰囲気の影響によって外部への熱放散が激しくなるのに対して、焼結体自体の面積が大きく且つ厚みが薄いという形状の影響により、焼結体内部における熱の移動が阻害されることが考えられる。

【0021】また、熱伝導率が高くなることによって、焼結体内部の熱の移動は比較的容易になるはずである。しかしながら、本発明における実験結果から推測すると、焼結体の熱伝導率が高くなれば、焼結体内部の熱の移動よりも、外部への放散の方が勝り、焼結体端部の温度が内部に比べて低くなるために、撓みの発生が促進されるのではないかと推測される。また、焼結体の熱伝導率は温度が低くなれば相対的に低くなる傾向があるため、焼結時の冷却過程においては熱伝導率の焼結体温度分布に及ぼす影響は小さくなるのではないかと推測される。

【0022】比熱に関しては、比熱が小さければ小さいほど相対的に焼結体の熱容量が小さくなるために、焼結体の端部から外部への熱放散に対する冷却効果が大きくなり、焼結体の中心部と端部での温度差が生じやすくなる。その結果、比熱の小さいもののほど撓みは発生しやすい。以上のことから、比熱が $0.75\text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$ 以下である焼結体では撓みが発生しやすい。

【0023】しかし、本発明方法によれば、このような熱伝導率が $50\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上、比熱が $0.75\text{ J}/\text{g}\cdot\text{K}$ 以下であるセラミックス焼結体の場合に於いても、冷却速度の制御によって撓みの発生をなくすことができる。

【0024】更に、セラミックスの主成分が窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素である焼結体に関しては、熱伝導率も比較的高く、比熱も小さいために、焼結体に撓みが発生しやすい。しかるに、これらを主成分とする

セラミックス焼結体についても、本発明方法により冷却速度を制御することにより、撓みの発生をなくすることができる。

【0025】また、撓みは冷却時の冷却速度の影響によるものであるため、冷却速度に間接的に影響する焼結治具の影響も受ける。即ち、焼結治具の厚みが厚い場合においては、相対的に治具内での熱の移動がスムーズに行われるために、撓みの発生は緩和される方向に働く。具体的には、使用する治具の種類にもよるが、一般的に厚みが1.5mm程度以上の焼結治具を使用すれば、焼結

体の撓みを緩和する効果がある。

【0026】

【実施例】主原料である酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素の各粉末に対して、所定量の焼結助剤、有機バインダー、溶剤を加え、ボールミル混合を行なった後、ドクターブレード法にて所定の厚みになるようにシート成形した。この時の各粉末の組成を以下表1に示す。

【0027】

【表1】

焼結体	主原料	混合比率(重量%)					
		主原料	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	C
①	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	0	0	2	2	0
②	AlN	97	3	0	0	0	0
③	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	92	5	3	0	0	0
④	SiC	98	0	0	0	0	2
⑤	SiC	98	0	2	0	0	0

【0028】上記のごとく成形した各シートを、焼結体の大きさが8×8×0.25cmになるように切断した。次に、これらのシートをそれぞれ窒素中にて800℃で脱脂し、更に下記表2に示す条件で追加脱脂した後、同じく表2に示す条件で焼結した。得られた各セラミックス焼結体について熱伝導率と比熱の測定を行な

い、その結果を以下表2に併せて示した。尚、熱伝導率と比熱の測定は、ともにレーザーフラッシュ法にて行なった。また、全ての焼結には、厚さ2mmの窒化ホウ素の焼結治具を使用した。

【0029】

【表2】

焼結体	追加脱脂条件	焼結条件	比 熱 (J/g·K)	熱伝導率 (W/m·K)
①-1	無し	1650℃×5hr	0.80	20
②-1	無し	1850℃×5hr	0.67	180
②-2	600℃大気中	1850℃×5hr	0.67	95
②-3	800℃大気中	1850℃×5hr	0.67	52
②-4	900℃大気中	1850℃×5hr	0.67	39
③-1	無し	1700℃×5hr	0.74	20
③-2	無し	1700℃×5hr→ 1800℃×10atm×1hr	0.74	65
④-1	無し	2250℃×10hr	0.73	202
⑤-1	無し	2200℃×10hr	0.73	37

【0030】次に、上記の各追加脱脂及び焼結の条件において種々の形状の焼結体を作製し、その焼結条件における冷却速度を変化させて、得られたセラミックス焼結体の撓みについて評価した結果を、焼結体ごとに表3～6に示した。尚、冷却の際には、表3の徐冷温度範囲に示す温度以上において表示の冷却速度で冷却し、徐冷温度範囲に示す温度以下では炉冷した。

【0031】得られた各セラミックス焼結体の撓みの評価は、焼結体の両端を手で持ち、反りの方向が変化する

ときに要する力加減で評価した。即ち

◎:セラミックスに撓みの発生がないもの。

○:外力を加えることで若干撓むもの。

△:外力を加えると撓みの方向が容易に変わるもの。

×:水平に保持したセラミックスの向きを上下逆にすることで撓み(反り)の向きが変化するもの。

【0032】

【表3】

焼結体	寸法 (cm)	面積 (cm <sup>2</sup> )	厚み (cm)	冷却速度 (℃/分)	徐冷温度範囲 (℃以上)	換み
①-1	8×8	64	0.2	50	500	◎
①-1	10×10	100	0.2	50	500	○
①-1	10×10	100	0.2	20	1000	◎
①-1	10×10	100	0.1	50	1200	△
①-1	10×10	100	0.1	20	1200	◎
①-1	10×10	100	0.1	20	1500	△
①-1	15×15	225	0.1	50	1000	△
①-1	15×15	225	0.1	20	1000	◎
①-1	10×30	300	0.06	50	500	△
①-1	10×30	300	0.06	5	1200	◎

【0033】

【表4】

焼結体	寸法 (cm)	面積 (cm <sup>2</sup> )	厚み (cm)	冷却速度 (℃/分)	徐冷温度範囲 (℃以上)	換み
②-1	8×8	64	0.1	50	500	◎
②-1	10×10	100	0.2	50	500	△
②-1	10×10	100	0.2	20	1000	◎
②-1	10×10	100	0.1	50	1200	×
②-1	10×10	100	0.1	20	1200	◎
②-1	15×15	225	0.1	50	500	×
②-1	15×15	225	0.1	20	1200	○
②-1	15×15	225	0.1	10	1200	◎
②-1	15×15	225	0.1	10	1500	×
②-2	8×8	64	0.2	50	500	◎
②-2	10×10	100	0.2	50	500	×
②-2	10×10	100	0.2	20	1000	◎
②-2	15×15	225	0.1	50	500	×
②-2	15×15	225	0.1	10	1200	◎
②-2	10×30	300	0.06	50	500	×
②-2	10×30	300	0.06	5	1200	◎
②-3	8×8	64	0.2	50	500	◎
②-3	10×10	100	0.2	50	500	×
②-3	10×10	100	0.2	20	1000	◎
②-3	15×15	225	0.1	50	500	×
②-3	15×15	225	0.1	10	1200	◎
②-4	10×10	100	0.2	50	500	△
②-4	10×10	100	0.2	20	1000	◎
②-4	15×15	225	0.1	50	500	×
②-4	15×15	225	0.1	10	1200	◎

【0034】

【表5】

焼結体	寸法 (cm)	面積 (cm <sup>2</sup> )	厚み (cm)	冷却速度 (℃/分)	徐冷温度範囲 (℃以上)	撓み
③-1	8×8	64	0.2	50	500	◎
③-1	10×10	100	0.2	50	500	○
③-1	10×10	100	0.2	20	1000	◎
③-1	15×15	225	0.1	50	500	△
③-1	15×15	225	0.1	20	1200	◎
③-2	8×8	64	0.1	50	500	◎
③-2	10×10	100	0.2	50	500	△
③-2	10×10	100	0.2	20	1000	◎
③-2	15×15	225	0.1	50	500	×
③-2	15×15	225	0.1	20	1200	○
③-2	15×15	225	0.1	10	1200	◎
③-2	15×15	225	0.1	10	1200	◎
③-2	15×15	225	0.1	10	1500	×
③-2	10×30	300	0.06	50	500	×
③-2	10×30	300	0.06	5	1200	◎

【0035】

【表6】

焼結体	寸法 (cm)	面積 (cm <sup>2</sup> )	厚み (cm)	冷却速度 (℃/分)	徐冷温度範囲 (℃以上)	撓み
④-1	8×8	64	0.1	50	500	◎
④-1	10×10	100	0.2	50	500	△
④-1	10×10	100	0.2	20	1000	◎
④-1	15×15	225	0.1	50	500	×
④-1	15×15	225	0.1	20	1200	○
④-1	15×15	225	0.1	10	1200	◎
⑤-1	8×8	64	0.2	50	500	◎
⑤-1	10×10	100	0.2	50	500	○
⑤-1	10×10	100	0.2	20	1000	◎
⑤-1	15×15	225	0.1	50	500	△
⑤-1	15×15	225	0.1	20	1200	◎

【0036】上記の結果から分るように、大面積で且厚みの薄い焼結体については、冷却速度を遅くすることで、焼結の冷却時に発生する撓みの程度を改善することができる。特に、熱伝導率が高く、比熱が小さいセラミックスに対して、徐冷による撓み防止の効果が顕著であることが分る。

【0037】更に、焼結治具の厚みによる効果を確認す

焼結体	寸法 (cm)	厚み (cm)	治具厚み (cm)	冷却速度 (℃/分)	徐冷温度範囲 (℃以上)	撓み
②-2	10×30	0.06	0.2	50	500	×
②-2	10×30	0.06	0.2	5	1200	◎
②-2	10×30	0.06	0.2	20	1200	◎
②-2	10×30	0.06	0.3	20	1200	◎
②-2	10×30	0.06	0.15	20	1200	◎
②-2	10×30	0.06	0.1	20	1200	○
②-2	10×30	0.06	0.075	20	1200	○

【0039】上記の結果から、使用する焼結治具の厚みによって、得られる焼結体の撓みの程度が変化することが分る。また、焼結治具の厚みが0.1cm以下になると、焼結体に生じる撓みの程度のパラツキが大きくなる傾向がある。

【0040】

るために、上記表2の②-2の焼結体について、窒化ホウ素からなる焼結治具の厚みを変えて焼結し、下記表7に示す条件で徐冷した。得られた各焼結体の撓みを前記と同様に評価し、その結果を表7に併せて示した。

【0038】

【表7】

【発明の効果】本発明によれば、電子部品用基板などとして利用される面積が大きく且つ厚みが薄いセラミックス焼結体について、外部からの極めて小さな外力で変化する撓みを、焼結時の冷却速度を制御することで簡単になくすることができる。